Untersuchungen über Brechungskoeffizienten flüssiger Kristalle bei höheren Temperaturen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität
Halle-Wittenberg

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Ludwig Oberländer
aus Bedheim (Sachs.-Meiningen)

Halle a. S.
Hof-Buchdruckerei C. A. Kaemmerer & Co.
1914.

Referent: Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Dorn.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Oktober 1913.

Meinen lieben Eltern!

Inhalt.

	Seite
I. Einleitung	7
II. Das Versuchsmaterial	8
III. Bestimmung des Brechungskoeffizienten	9
1. Versuchsanordnung	9
2. Lichtquellen	11
3. Gang der Untersuchungen	11
IV. Ergebnisse	17
1. mit dem Kupferapparat	17
2. mit dem Polarisationsapparat	26
V. Dispersion und Doppelbrechung	27
VI. Dichte und ihre Beziehung zum Brechungsexponenten	31
1. Methode	32
2. Ergebnisse	33
VII. Schluß	37

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546028_0108

I. Einleitung.

Untersuchungen über Brechungskoeffizienten flüssiger Kristalle liegen schon für verschiedene Substanzen vor. Die ersten rohen Messungen machte O. Lehmann[1]) 1900 und E. Sommerfeldt[2]) 1908. Genauere Bestimmungen sind jedoch zum ersten Mal von Prof. Dr. E. Dorn[3]) 1909 ausgeführt worden und zwar nach der Methode der Abbe'schen Doppelprismen mit Hilfe einer von ihm selbst konstruierten Heizvorrichtung. Nach demselben Verfahren führte E. Lehmann[4]) diese Untersuchungen für zwei weitere kristallinische Flüssigkeiten aus. Bis dahin hatte man auf diese Weise nur den Brechungskoeffizienten des ordentlichen Strahls finden können und den des außerordentlichen Strahls mit dem Polarisationsapparat bestimmt. 1910 fand Prof. Dr. E. Dorn[5]) mit dieser Methode zum ersten Mal auch den Brechungskoeffizienten des außerordentlichen Strahls. Nach der gleichen Art nahmen dann W. Kreide[6]), Chr. Bästlein[7]) und F. Stumpf[8]) Messungen für weitere kristallinisch-flüssige Substanzen vor.

Bei allen bisherigen Messungen hatte man jedoch stets solche Substanzen benutzt, bei denen man nicht über eine

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2, p. 661, 1900.
2) E. Sommerfeldt, Phys. Zeitschr. 9, p. 234, 1908.
3) E. Dorn und W. Lohmann, Ann. d, Phys. 29, p. 533, 1909.
4) E. Lehmann, Dissertation, Halle a. S. 1910.
5) E. Dorn, Phys. Zeitschr. 11, p. 777.
6) W. Kreide, Physik. Zeitschr. 14, 1913, p. 979.
7) Chr. Baestlein, Dissertation, Halle a. S. 1912.
8) F. Stumpf, Dissertation, Göttingen 1911.

Temperatur von 160° C hinauszugehen brauchte. Auf gütige Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Dorn habe ich in vorliegender Arbeit die Brechungskoeffizienten einiger kristallinisch-flüssiger Substanzen bei höheren Temperaturen bestimmt. Die Substanzen sind mir von Herrn Prof. Dr. D. Vorländer, Direktor des Chemischen Instituts zu Halle a. S., in liebenswürdiger Weise zur Untersuchung überlassen worden.

II. Das Versuchsmaterial.

Die Substanzen, die ich untersuchte, sind:

1. n-buttersaures Natrium: $CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot COONa$,
2. n-valeriansaures Natrium: $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot COONa$,
3. isovaleriansaures Natrium: $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COONa$.

Alle drei Substanzen sind enantiotrop[1]) kristallinisch-flüssig. Die Schmelzpunkte gibt M. E. Huth[2]) folgendermaßen an:

„n-buttersaures Natrium,
Smp. I: 210/12° Smp. II: 310°,
n-valeriansaures Natrium
Smp. I: 210° Smp. II: 335°,
isovaleriansaures Natrium
Smp. I: 168° Smp. II: 285°.

Keines der Salze gibt mehr als eine kristallinisch-flüssige Phase.“

Über die Schmelzpunktsbestimmungen schreibt er wie folgt: „Der Bestimmung des Existenzgebietes von enantiotrop kristallinisch-flüssigen Salzen stehen Schwierigkeiten entgegen, die in der Zerbrechlichkeit der Salze und in der Beobachtung der Übergangspunkte liegen. Je langsamer man erhitzt, um so mehr zersetzt sich das Salz.

1) O. Lehmann, Molekularphysik I. p. 119. 1888.
2) M. E. Huth, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft 43, p. 3130.

Der erste Schmelzpunkt, der Übergang krist.-fest → krist.-flüssig, ist schlecht zu beobachten, weil an der trüben Masse das vorläufige Sintern schwer von dem eigentlichen Schmelzen zu unterscheiden ist. Der zweite Schmelzpunkt ist ebenfalls schwer zu erkennen, weil Zersetzungsprodukte die klare Schmelze trübe machen. Unter dem Polarisationsmikroskop zwischen | Nikols sind die Übergänge zwar genau zu erkennen, aber hier ist die Temperaturbestimmung äußerst unsicher.“ „Die Messungen können nur angenäherte Werte geben.“ Hieraus wird es zum Teil erklärlich, weshalb die von mir beobachteten Übergangspunkte (s. Abschnitt IV) nicht alle vollständig mit den oben genannten übereinstimmen.

III. Bestimmung des Brechungskoeffizienten.

1. Versuchsanordnung.

Der Brechungskoeffizient für die drei Substanzen wurde nach der von Herrn Prof. Dr. Dorn ausgearbeiteten Methode bestimmt. Die Substanz wurde zwischen zwei Prismen aus stark brechendem Glase eingeschmolzen. Die Prismen wurden gut gereinigt auf ein Kupferblech von der nachstehenden Form so gebracht, daß das eine Prisma

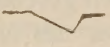


Fig. 1.

mit den beiden Kathetenflächen in den Ausschnitt zu liegen kam, während das andere auf eine der seitlichen Flächen oder auch auf die Hypotenusenfläche gelegt wurde. Dann wurde so viel Substanz auf das erste Prisma gebracht, daß nach Fertigstellung des Präparates die Substanz die ganze Hypotenusenfläche der Prismen bedeckte. Das Blech wurde nun mit einem kleinen Bunsenbrenner, über dessen Ausströmungsöffnung ein feinmaschiges Drahtnetz gezogen war, vorsichtig erhitzt und, nachdem die Substanz geschmolzen war, das zweite Prisma so auf das erste ge-

drückt, daß sich die Substanz gleichmäßig zwischen den Hypotenusenflächen verteilte und das fertige Präparat die Form eines rechtwinkeligen Parallelepipedons hatte. Nach dem Erkalten hielten die beiden Prismen fest zusammen, doch mußte bei n-buttersaurem Natrium das Präparat sehr vorsichtig behandelt werden, damit die Prismen nicht wieder auseinander fielen. Das Prismenparallelepiped wurde nun in den Kupferapparat gebracht.

Die genauere Beschreibung des Apparates findet sich in der Abhandlung von E. Dorn und W. Lohmann. Ich gebe hier nur eine für den Zusammenhang erforderliche kurze Darstellung. Durch eine wärmeisolierende Asbestschicht getrennt ist auf eine Neusilberplatte eine Kupferplatte aufgeschraubt, auf der die kupfernen Seitenwände, die vorn und hinten verjüngt sind, um dem Licht freien Durchlaß zu gewähren, angebracht sind. Auf diese wird der Deckel aufgesetzt, der ebenfalls aus einer Kupferplatte besteht. An ihm und an den Seitenwänden des Apparates sind starke Kupferstäbe befestigt, über die passende Glasröhrchen geschoben werden können; diese sind mit Nickeldraht umwickelt und mit einer Asbestschicht umgeben. Um den Apparat aufzuheizen, wurde durch die Nickeldrähte ein elektrischer Strom geleitet. Durch Einschaltung eines passenden Regulierwiderstandes konnte ich die Temperatur langsam steigen bzw. fallen lassen. Durch den Deckel und die eine Seitenwand geht eine Bohrung, die zur Aufnahme des Thermometers dient. Der Apparat wurde mit Hilfe von Messingleisten auf dem Tischchen eines Spektrometers befestigt, dessen Kollimatorrohr abgeschraubt war. Um das Durchgehen des Lichtes zwischen den Prismen-

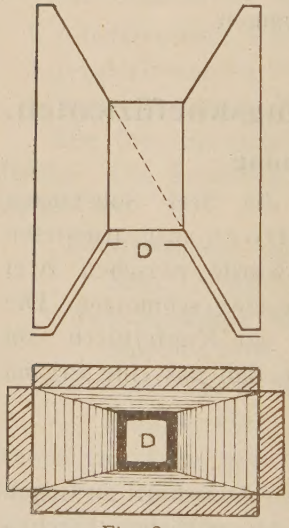


Fig. 2.

und Apparatflächen zu verhindern, brachte ich an der hinteren Öffnung eine Blende an (siehe Fig. vorige Seite). Alsdann wurde diese Öffnung noch mit einem Deckgläschen verschlossen.

2. Lichtquellen.

Als Lichtquellen benutzte ich für rotes und gelbes Licht Li- bzw. Na-Perlen in der Flamme eines kräftigen Terquembrenners, für grünes und blaues Licht die Quecksilberbogenlampe in Quarz von Heraeus. Als Lichtfilter für rot und blau verwandte ich Farbfilter der „Neuen Photographischen Gesellschaft Berlin-Steglitz", für grün einen Trog mit einer konzentrierten Lösung von Didymchlorür vermischt mit Kaliumbichromat. Die optischen Konstanten für die vier benutzten Lichtarten waren:

Li-rot: $\lambda = 6708$ Å-E
Na-gelb: $\lambda = 5893$ „
Hg-grün: $\lambda = 5461$ „
Hg-blau: $\lambda = 4357$ „

Die Arbeiten wurden im verdunkelten Zimmer ausgeführt. Zwischen Lichtquelle und Apparat war ein Pappschirm aufgestellt, der das Licht nach der Seite des Apparates hin abblendete und ihm nur durch eine kleine Öffnung in Höhe der Prismen Durchlaß gestattete. Außerdem mußte ich noch bei einigen Versuchen seitlich von den Augen Schirme aus schwarzem Papier anbringen.

3. Gang der Untersuchungen.

Der Brechungskoeffizient der benutzten Prismen wurde für die vier angegebenen Lichtarten bei Zimmertemperatur gemessen und daraus nach einer Arbeit von I. O. Reed[1])

1) J. O. Reed, Wied. Ann. 65, 1898.

für höhere Temperaturen berechnet. Unter den dort aufgeführten Gläsern befand sich auch das Glas O_{165}, aus dem die Prismen bestanden.

Die folgende Tabelle gibt die Winkel der benutzten Prismen und die Brechungskoeffizienten des Prismenglases von 180°—320°.

$p_1 = 60^0\ 0'\ 16''$ $p_2 = 60^0\ 0'\ 38''$

Temperatur	Li-rot $\lambda = 6708$	Na-gelb 5893	Hg-grün 5461	Hg-blau 4357
180	1,7473	1,7564	1,7632	1,7935
190	74	65	33	37
200	74	66	35	38
210	75	67	36	40
220	76	68	37	42
230	78	70	38	44
240	79	71	40	46
250	80	72	41	48
260	81	73	43	50
270	82	75	44	52
280	83	76	46	54
290	85	77	47	56
300	86	79	49	58
310	87	80	51	61
320	89	82	52	63

Große Sorgfalt mußte auf die Bestimmung der wirklichen Temperatur im Innern der Prismen verwandt werden, da diese nicht mit der des Kupfers vollständig übereinstimmen konnte. Ferner war vorauszusehen, daß die große Länge des herausragenden Hg-Fadens des Thermometers eine beträchtliche Korrektion erfordern würde. Es wurde deshalb die Lötstelle Eisen-Konstantan eines Thermoelementes mit Asbest in die Bohrung eines Glasstückes eingekittet, das dieselbe Form wie das Prismenparallelepipedon hatte. Dieses Glasstück wurde in den Kupferapparat gebracht. Die Lötstellen, mit denen die beiden Metalldrähte an die Kupferdrähte der Leitung angeschlossen waren, wur-

den in eisgekühlten Petroleumbädern auf einer Temperatur von 0° gehalten. Die anderen Enden der Kupferdrähte gingen nach einem Siemens'schen Millivoltmeter, welches die Temperatur im Innern der Prismen anzeigte. Das Thermoelement war vorher nach einem in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Thermometer graduiert worden. Hierdurch war in die Korrektion, die die wirkliche Temperatur der Prismen gegen die des Kupfers erforderte, zugleich die für den herausragenden Faden mit eingeschlossen. Die Änderungen, die zuweilen in der Außentemperatur auftraten, waren so gering, daß sie keinen merklichen Einfluß auf das Thermometer ausübten. Die folgende Tabelle gibt die Korrektion für 170° bis 310° an.

abgelesene Temperatur in °C	Korrektion °C
170,0	+ 3,3
180,0	4,1
190,0	5,1
200,0	6,0
210,0	6,0
220,0	5,9
230,0	5,5
240,0	6,4
250,0	6,9
260,0	7,3
270,0	8,0
280,0	9,3
290,0	10,0
300,0	10,2
310,0	10,7

Ist nun der Brechungskoeffizient der Substanz kleiner als der des Glases, so findet von einem gewissen Einfallswinkel an Totatreflexion statt. Die eine Hälfte des Gesichtsfeldes erscheint dunkel, die andere hell. Auf diese

Grenze wurde das Fadenkreuz des Fernrohres eingestellt. Mit Hilfe eines Gauß'schen Okulars konnte das Spiegelbild der vorderen Prismenfläche anvisiert werden. Aus dem Winkel φ zwischen diesen beiden Einstellungen, dem Prismenwinkel p und dem Brechungsindex des Glases N ergibt sich der Brechungskoeffizient n der Substanz (siehe folgende Figur):

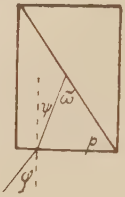


Fig. 3.

$$\sin \psi = \frac{\sin \varphi}{N}$$

$$\tilde{\omega} = \frac{\pi}{2} + \psi - p$$

$$n = N \cdot \cos \tilde{\omega}$$

Der Winkel φ konnte an dem Teilkreis des Spektrometers auf 10″ abgelesen werden. Die Beobachtung führte ich in der Weise aus, daß ich in bestimmten Zeiträumen das Fadenkreuz auf die Grenze zwischen hell und dunkel einstellte und sofort die Temperatur ablas. Die Einstellung auf die Prismennormale wurde am Anfang und am Schluß jeder Versuchsreihe vorgenommen.

Bisher war der Kupferapparat nur bis zu einer Temperatur von 200° verwendet worden. Es mußte daher zunächst untersucht werden, in wie weit der Apparat noch höhere Temperaturen aushalten konnte. Ich steigerte deshalb die Temperatur ganz allmählich bis zu 320° (wirkliche Temperatur), die für meine Zwecke ausreichend war. Diese Temperatur ertrug der Apparat noch gut. Auch die Prismen erlitten hierbei noch keine Veränderung.

Die Grenze zwischen hell und dunkel war zwar auch ohne Polarisation des Lichtes teilweise zu erkennen, doch war sie sehr unscharf. Sie wurde erst deutlich, wenn ich das Licht durch ein Nikolprisma nach der Einfallsebene bzw. senkrecht dazu polarisierte; und zwar benutzte ich teils einen Analysator teils einen Polarisator. Zu den Messungen verwandte ich meist nur den letzteren, da er sehr groß und bedeutend lichtstärker war, als der mir zur Verfügung stehende Analysator. Die Polarisation des Lichtes vor und nach dem Durchgang durch die Substanz ergab dieselben Resultate. Wurde das Nikolprisma um 90^0 gedreht, so erschien eine zweite Grenze, die also durch senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht hervorgebracht war. In einzelnen Fällen war die erste Grenze noch schwach zu erkennen. Während bei den von Herrn Prof. Dr. Dorn und Herrn Dr. Bästlein untersuchten Substanzen erst durch Verschiebung der Prismen gegen einander diese Grenze sichtbar gemacht werden konnte, erschien sie bei den von mir untersuchten Substanzen stets auch ohne Schiebung, wenn die Präparate eine nicht zu große Dicke besaßen, welche dann überhaupt den Durchgang des Lichtes stark beeinflußte. Die Erscheinungen änderten sich auch nicht, wenn ich die Prismen gegen einander verschob, während sich die Substanz in der kristallinisch-flüssigen Phase befand. Ich verschob deshalb die Prismen meist nur gegen einander, wenn sich die Substanz in der isotrop-flüssigen Phase befand. Diese Schiebung kann auf die kristallinisch-flüssige Phase keinen Einfluß ausüben; sie dient nur dazu die Dicke des Präparats zu verringern. Beim Cholesteryl-Propionat, an welchem Herr Prof. Dr. Dorn zum ersten Mal die zweite Grenze beobachtete, trat diese auch nicht auf, wenn in der isotrop-flüssigen Phase, sondern erst, wenn in der kristallinisch-flüssigen Phase die Prismen gegen einander verschoben und dadurch die Elemente der flüssigen Kristalle aufgerichtet waren. Die Tatsache, daß bei meinen Substanzen

die zweite Grenze ohne Schiebung auftrat, kann darin ihren Grund haben, daß sie sehr dünnflüssig waren, so daß sich die Molekülbündel von selbst senkrecht stellten, während bei zähen kristallinischen Flüssigkeiten die Richtkraft der Moleküle zu schwach ist, um die Molekülbündel senkrecht zu stellen.

Da alle drei Substanzen enantiotrop-kristallinisch-flüssig sind, konnte ich sowohl bei steigender als auch bei fallender Temperatur beobachten. Da die Beobachtungen im wesentlichen dieselben Resultate ergaben, beobachtete ich meistens nur bei fallender Temperatur, da sich hierbei die Substanz unterkühlen ließ und auf diese Weise auch noch bei tieferen Temperaturen als beim Steigen beobachtet werden konnte. Während des Überganges isotrop-flüssig→kristallinisch-flüssig konnte nicht beobachtet werden, da die Grenze kurz vor und kurz nach dem Übergang sehr verwaschen und während des Übergangs überhaupt nicht zu erkennen war.

n-buttersaures Natrium und isovaleriansaures Natrium wurden noch mit dem Polarisationsapparat nach Groth auf Doppelbrechung untersucht. Zur Herstellung der Präparate wurden planparallele Glasplatten von Steinheil-München verwendet. Um die Präparate möglichst planparallel zu machen, wurden vier Stückchen Platindraht von der Dicke 0,05 mm verwendet, die Objektträger und Deckglas trennten. Eine geringe Menge der Substanz wurde auf den Objektträger zwischen die Platinstückchen gebracht, dieser dann mit dem Deckglas zusammen auf einer Messingplatte erwärmt, bis die Substanz geschmolzen war, und dann das Deckglas auf den Objekträger gelegt. Das so hergestellte Präparat wurde dann bis über den Schmelzpunkt der Substanz erhitzt und auf einem ebenfalls erwärmten Asbestring in den Polarisationsapparat gebracht. Die Beobachtung wurde dadurch erschwert, daß sich die Substanz sehr rasch abkühlte und die Erscheinungen deshalb nur kurze Zeit sichtbar waren.

IV. Ergebnisse.

1. Ergebnisse mit dem Kupferapparat.

n-buttersaures Natrium.

Bei sinkender Temperatur trat der Übergang isotrop-flüssig ➛ kristallinisch-flüssig bei 307° auf, der Übergang kristallinisch-flüssig ➛ kristallinisch-fest bei 245°. Die kristallinisch-flüssige Phase erstreckt sich also über 67°. Unter 245° kristallisierte die Substanz vollständig aus. Dieser Übergangspunkt weicht allerdings von dem von M. E. Huth angegebenen ganz erheblich ab, während der andere annähernd übereinstimmt. Bei dieser Substanz zeigte sich im gelben, grünen und blauen Lichte die Grenze sehr scharf, dagegen war im roten Licht die Grenze nur schwach zu erkennen. Immerhin ließen sich die Beobachtungen noch gut ausführen. Da sich die Substanz bei allzuhäufigem Erhitzen etwas zersetzte, mußte ich die Füllung öfter erneuern. Da mir eine genügende Menge zur Verfügung stand, konnte ich dies häufig tun, so daß alle Resultate für frische Substanz gelten. Die nachstehenden Tabellen geben den Brechungsindex für die isotrope Phase und für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl in der kristallinisch-flüssigen Phase bei verschiedenen Präparaten an.

n-buttersaures Natrium.

Isotrope Phase.

rot		gelb		grün		blau	
°C	n	°C	n	°C	n	°C	n
Präparat I		Präparat I		Präparat III		Präparat III	
313,2	1,3656	318,0	1,3670	318,0	1,3690	318,0	1,3762
307,5	1,3670	313,6	1,3680	317,0	1,3693	315,7	1,3767
				314,3	1,3699	313,0	1,3772
				313,0	1,3703		
Präparat II		Präparat III		Präparat IV		Präparat IV	
316,0	1,3652	318,0	1,3672	317,8	1,3690	313,5	1,3775
		315,0	1,3679	314,2	1,3698		

Kristallinisch-flüssige Phase.

Ordentlicher Strahl.

rot		gelb		grün		blau	
°C	n	°C	n	°C	n	°C	n
Präparat I		Präparat I		Präparat III		Präparat III	
300,5	1,3765	298,8	1,3806	293,6	1,3837	294,1	1,3914
288,9	1,3798	294,4	1,3818	284,5	1,3855	284,5	1,3933
282,2	1,3811	287,0	1,3834	275,1	1,3875	276,1	1,3952
269,0	1,3839	281,5	1,3841	270,0	1,3886	268,0	1,3967
254,9	1,3866	276,2	1,3854	264,1	1,3899	260,2	1,3983
		267,0	1,3874	256,9	1,3914	254,0	1,3996
		259,1	1,3888			248,9	1,4011
		254,2	1,3899				
		250,0	1,3912				
Präparat II		Präparat III		Präparat IV		Präparat IV	
294,3	1,3781	297,4	1,3811	301,2	1,3821	299,8	1,3905
274,2	1,3830	290,0	1,3825	291,2	1,3843	293,0	1,3919
263,0	1,3848	282,4	1,3840	282,0	1,3860	284,9	1,3935
		273,1	1,3858	272,0	1,3881	276,2	1,3953
		265,0	1,3877	264,9	1,3899	268,2	1,3968
		255,0	1,3897	256,0	1,3917	260,5	1,3986
		248,0	1,3913			252,9	1,4002
						248,9	1,4011

In den Tafeln sind als Abszissen die Temperaturen t, als Ordinaten die Brechungskoeffizienten n aufgetragen. Die Beziehung zwischen n und t ist hieraus deutlich zu erkennen. Für n-buttersaures Natrium (Tafel I) verlaufen die Kurven für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl in der kristallinisch-flüssigen Phase annähernd linear, ebenso die Kurven für die isotrope Phase. Der Brechungskoeffizient nimmt mit fallender Temperatur zu, doch steigt die Kurve für den außerordentlichen Strahl stärker als die für den ordentlichen.

Außerordentlicher Strahl.

rot		gelb		grün		blau	
°C	n	°C	n	°C	n	°C	n
Präparat I		Präparat I		Präparat III		Präparat III	
297,2	1,3852	302,1	1,3862	298,1	1,3891	298,2	1,3960
284,1	1,3880	296,7	1,3878	289,5	1,3914	289,0	1,3992
279,2	1,3900	290,0	1,3892	280,1	1,3936	281,2	1,4011
274,4	1,3903	285,8	1,3909	272,5	1,3954	271,2	1,4032
257,3	1,3945	279,0	1,3921	266,0	1,3974	264,0	1,4052
248,9	1,3972	270.8	1,3939	260,5	1,3986	257,0	1,4072
		263,0	1,3962	251,5	1,4010	251,0	1,4085
		256,5	1,3978			246,9	1,4100
		252,1	1,3991				
		247,8	1,4001				
Präparat II		Präparat III		Präparat IV		Präparat IV	
304,1	1,3830	302,6	1,3861	298,1	1,3895	302,5	1,3957
297,6	1,3851	293,7	1,3885	294,6	1,3903	296,3	1,3977
292,0	1,3867	287,1	1,3905	288,0	1,3919	288,9	1,3991
287,0	1,3882	277,6	1,3924	277,0	1,3946	281,0	1,4015
278,3	1,3899	269,2	1,3945	268,1	1,3968	273,0	1,4032
272,2	1,3916	260,2	1,3967	260,5	1,3986	265,0	1,4055
266,6	1,3931	251,6	1,3991	252,6	1,4005	255,1	1,4078
258,2	1,3944					251,2	1,4090
252,0	1,3950						

n-valeriansaures Natrium.

Der Übergangspunkt kristallinisch-flüssig → kristallinisch-fest liegt bei 226,8°. Bei dieser Substanz konnte die isotrope Phase nicht beobachtet werden; auch in der kristallinisch-flüssigen Phase konnte ich die Untersuchungen nur bis etwa 255° ausführen, da sich die Substanz bei höheren Temperaturen stark zersetzte und dadurch so sehr trübte, daß ein Beobachten unmöglich war. Bei den Untersuchungen im gelben, grünen und blauen Licht waren die Schwierigkeiten für die Beobachtung nicht allzugroß. Dagegen waren die Untersuchungen im roten Licht äußerst

schwierig, da die Grenze sowohl für den ordentlichen Strahl als auch für den außerordentlichen kaum zu erkennen war. Die Lage der Grenze konnte überhaupt erst dann festgestellt werden, wenn alles seitliche Licht vollständig abgeblendet war. Aber auch dann noch war die Einstellung äußerst unsicher. Für den ordentlichen Strahl konnte deshalb die Kurve nicht genau festgelegt werden. Es sind daher für ihn zwei Kurven angegeben, von denen die nicht eingeklammerte die wahrscheinlichere ist, wie sich aus der Doppelbrechung (s. Abschnitt V) schließen läßt. Die Beziehung zwischen Brechungsverhältnis und Temperatur geben die folgenden Tabellen und Tafel II an.

n-valeriansaures Natrium.

Kristallinisch-flüssige Phase.

Ordentlicher Strahl.

rot		gelb		grün		blau	
°C	n	°C	n	°C	n	°C	n
Präparat I		Präparat V		Präparat V		Präparat VI	
257,0	1,3872	255.0	1,3918	253,3	1,3939	254,2	1,4016
Präparat II		249,7	1,3930	247,5	1,3954	247,0	1,4032
233,0	1,3917	244,4	1,3940	239,8	1,3972	237,7	1,4058
Präparat III		240,0	1,3947	234,0	1,3983	231.0	1,4078
251,8	1,3881	234,0	1,3966	229,5	1,3996		
247,6	1,3895	229,3	1,3980				
241,2	1,3915	Präparat VI		Präparat VII		Präparat VII	
236,1	1,3928	252,2	1,3921	254,6	1,3937	252,2	1,4021
Präparat IV		249,8	1,3923	251,1	1,3948	249,0	1,4028
252,5	1,3867	247,7	1,3931	248,9	1,3953	246,8	1,4033
245,1	1,3886	246,0	1,3936	246,0	1,3960	245,0	1,4038
240,0	1,3902	240,1	1,3952	243,2	1,3966	241,1	1,4049
		237.4	1,3959	241,8	1,3972	234,0	1,4066
		234,0	1,3972	239,6	1,3977	229,5	1,4084
		231,0	1,3976	237,1	1,3984		
				235,0	1,3990		
				232,1	1,3996		
				229,8	1,4005		

Außerordentlicher Strahl.

rot		gelb		grün		blau	
°C	n	°C	n	°C	n	°C	n
Präparat VIII		Präparat V		Präparat V		Präparat VI	
251,2	1,3991	247,0	1,4045	250,0	1,4055	250,2	1,4122
247,8	1,3994	242,5	1,4057	244,9	1,4069	246,0	1,4135
246,0	1,3998	237,0	1,4072	241,1	1,4082	239,9	1,4156
242,5	1,4018	232,0	1,4091	237,0	1,4093	236,2	1,4167
238,1	1,4025			231,5	1,4108	230,0	1,4189
235,0	1,4041			228,1	1,4124		
Präparat IX		Präparat VI		Präparat VII		Präparat VII	
253,2	1,3988	253,8	1,4025	252,8	1,4043	254,1	1,4116
246,8	1,3999	251,2	1,4034	250,1	1,4050	251,0	1,4127
242,3	1,4019	248,9	1,4039	245,0	1,4072	247,3	1,4137
236,9	1,4031	247,0	1,4045	242,7	1,4078	245,6	1,4141
230,8	1,4059	243,2	1,4054	240,7	1,4085	243,2	1,4149
		240,1	1,4066	238,4	1,4093	239,2	1,4163
		236,1	1,4078	236,0	1,4094	235,5	1,4175
		233,1	1,4090	233,8	1,4106	232,2	1,4188
		230,5	1,4100	230,7	1,4117	230,0	1,4197
		229,1	1,4105	229,0	1,4125		

Die Kurven für den ordentlichen Strahl verlaufen auch hier linear. Beim außerordentlichen Strahl steigt die Kurve von 240° an abwärts etwas mehr als linear an. Auch hier ist bei niedrigerer Temperatur der Brechungskoeffizient größer als bei höherer.

Isovaleriansaures Natrium.

Bei sinkender Temperatur lag der Übergang krist. fl. → krist. fest bei 172°, der Übergang amorph-fl. → krist. fl. bei 247°. Die kristallinisch-flüssige Phase erstreckt sich also über 75°. Diese Substanz zeigte sich sehr beständig. Auch bei mehrmaligem Erhitzen war keine Veränderung zu bemerken. Die Beobachtungen ließen sich für alle Farben,

auch in blau und rot gut durchführen. Die Grenze war immer sehr deutlich zu erkennen. Dagegen trat hier eine andere Schwierigkeit auf, die darin lag, daß der Brechungskoeffizient des ordentlichen und außerordentlichen Strahles so wenig voneinander verschieden sind, ja teilweise überhaupt keine Unterschiede zeigen. Deshalb bot das Auffinden der Grenze für den außerordentlichen Strahl zuerst einige Schwierigkeiten, da bei der Drehung des Nikols zwar eine deutliche Verschiebung der Grenze zumal in rotem und gelbem Licht sichtbar wurde, die jedoch so gering war, daß die Vermutung nahe lag, daß irgend ein Fehler des Nikols die Verschiebung hervorbringe. Ich führte deshalb die Untersuchungen sowohl mit dem Polarisator als auch mit verschiedenen Analysatoren aus, die jedoch das gleiche Resultat ergaben. Bisher hatte ich nun so beobachtet, daß ich erst eine Versuchsreihe machte, indem ich hintereinander auf die Grenze des ordentlichen Strahls und dann eine Reihe, in der ich immer nur auf die Grenze des außerordentlichen Strahls einstellte. Dies erwies sich jedoch bei der geringen Verschiebung, die die Grenzen des ordentlichen und außerordentlichen Strahls zumal in blauem Lichte zeigten, als unvorteilhaft. Ich führte deshalb die Untersuchungen in der Folge immer so aus, daß ich z. B. auf die Grenze des ordentlichen Strahls einstellte, dann den Nikol um 90^0 drehte und die folgende Einstellung auf die Grenze des außerordentlichen Strahls machte. Dadurch konnte der Unterschied zwischen dem Brechungskoeffizienten des ordentlichen und dem des außerordentlichen Strahls ganz genau festgelegt werden. Bei Drehung des Nikols um 90^0 verschwand bei dieser Substanz die eine Grenze stets vollständig.

Oft habe ich auch nach einem niedrigeren Brechungskoeffizienten für den ordentlichen Strahl gesucht. Die Kurve für diesen müßte entsprechend den Resultaten, die bei früher untersuchten Substanzen gewonnen wurden, bei der Temperatur 235^0 etwa mit 1,3700 beginnen. Ich habe

aber an der diesem Werte entsprechenden Stelle und auch in der Nähe niemals eine Grenze wahrnehmen können, mochte ich die Prismen auch auf alle mögliche Weise gegen einander verschieben. Wäre überhaupt ein niedrigerer Brechungskoeffizient vorhanden, so hätte sich die Grenze zeigen müssen; denn ich erhielt mit den Prismen, die ich benutzte, in Na-Licht z. B. die Grenzen für Wasser (Brechungskoeffizient 1,333) sehr deutlich.

Die folgenden Tabellen und Tafel III veranschaulichen die Beziehung der Brechungskoeffizienten zur Temperatur. Der Deutlichkeit halber sind für die Zeichnung nur die bei Präparat II erhaltenen Werte benutzt worden. Es sind nur die Ergebnisse von zwei Präparaten hier angegeben. Die Versuche, die ich an vielen anderen Präparaten durchführte, lieferten, abgesehen von den ersten, bei denen ich noch nicht völlig mit den Erscheinungen vertraut war, im wesentlichen dieselben Ergebnisse. Bei Präparat I sind die Resultate in der Reihenfolge der Beobachtungen angegeben, es bedeutet:

$\parallel$ = parallel
$\perp$ = senkrecht } zur Einfallsebene polarisiert.

Isovaleriansaures Natrium.

Präparat I.

isotrope Phase

rot		gelb		grün		blau	
°C	n	°C	n	°C	n	°C	n
261,6	1,3755	260,0	1,3778	258,8	1,3802	259,9	1,3878
258,4	1,3760	258,2	1,3782	257,0	1,3809	253,6	1,3889
253,7	1,3769	255,0	1,3790	254,5	1,3816	249,8	1,3896
251,5	1,3774	251,0	1,3799	250,2	1,3823	248,9	1,3898

kristallinisch-flüssige Phase

rot		gelb		grün		blau	
°C	n	°C	n	°C	n	°C	n
∥ 241,2	1,3877	∥ 237,0	1,3905	∥ 229,4	1,3943	⊥ 239,0	1,3995
∥ 239,0	1,3879	⊥ 233,0	1,3922	⊥ 225,5	1,3953	∥ 233,6	1,4013
⊥ 236,0	1,3885	∥ 228,0	1,3931	∥ 221,8	1,3962	⊥ 230,8	1,4018
∥ 234,0	1,3888	⊥ 225,1	1,3943	⊥ 218,9	1,3970	∥ 227,5	1,4029
⊥ 230,8	1,3897	∥ 222,2	1,3943	∥ 213,9	1,3982	⊥ 225,2	1,4034
∥ 226,6	1,3904	⊥ 217,8	1,3958	⊥ 199,0	1,4020	∥ 222,8	1,4040
⊥ 223,8	1,3912	∥ 214,5	1,3958	∥ 196,0	1,4023	⊥ 220,2	1,4043
∥ 216,5	1,3930	⊥ 210,0	1,3975	⊥ 194,3	1,4027	∥ 217,8	1,4050
⊥ 214,0	1,3934	∥ 207,0	1,3979	∥ 191,5	1,4032	⊥ 214,0	1,4055
∥ 208,6	1,3945	⊥ 202,0	1,3996	⊥ 189,6	1,4043	∥ 209,9	1,4068
⊥ 203,5	1,3958	∥ 198,3	1,3994	∥ 184,4	1,4045	⊥ 206,0	1,4077
∥ 198,3	1,3963	⊥ 196,5	1,4008	⊥ 183,2	1,4054	∥ 200,0	1,4088
⊥ 194,0	1,3983	∥ 193,5	1,4007	∥ 178,0	1,4059	⊥ 197,2	1,4098
∥ 189,0	1,3985	⊥ 189,8	1,4025	⊥ 177,0	1,4068	∥ 193,4	1,4104
⊥ 184,5	1,4003	∥ 186,2	1,4023	∥ 173,3	1,4069	⊥ 191,2	1,4112
∥ 180,0	1,4002	⊥ 183,6	1,4038			∥ 187,0	1,4119
⊥ 176,1	1,4026	∥ 181,2	1,4034			⊥ 182,8	1,4129
		⊥ 177,8	1,4052			∥ 178,0	1,4136
		∥ 176,0	1,4046			⊥ 177,0	1,4145
		⊥ 174,0	1,4058				

Präparat II.

isotrope Phase

rot		gelb		grün		blau	
°C	n	°C	n	°C	n	°C	n
260,2	1,3753	264,0	1,3770	259,1	1,3804	254,7	1,3885
259,5	1,3756	258,9	1,3782	256,8	1,3810	252,7	1,3890
255,7	1,3762	252,8	1,3796	255,1	1,3814	250,5	1,3895
254,2	1,3767	248,5	1,3805	253,4	1,3819	249,0	1,3898
251,0	1,3775			251,8	1,3822		
249,0	1,3781			250,0	1,3824		

Kristallinisch-flüssige Phase.

Ordentlicher Strahl

rot		gelb		grün		blau	
°C	n	°C	n	°C	n	°C	n
236,7	1,3884	235,1	1,3908	238,4	1,3924	236,8	1,4003
233,4	1,3888	232,1	1,3916	234,4	1,3936	233,2	1,4012
231,4	1,3893	229,2	1,3923	231,4	1,3942	227,9	1,4023
226,8	1,3902	226,2	1,3934	229,1	1,3947	224,1	1,4034
224,1	1,3907	223,2	1,3941	226,2	1,3956	220,1	1,4041
220,2	1,3915	220,0	1,3947	222,5	1,3963	217,2	1,4052
217,1	1,3924	216,8	1,3957	218,2	1,3975	214,6	1,4058
214,2	1,3934	212,3	1,3967	216,0	1,3979	212,9	1,4062
211,2	1,3939	209,5	1,3974	214,5	1,3980	210,3	1,4067
209,1	1,3941	206,1	1,3982	212,0	1,3988	208,1	1,4073
202,9	1,3955	203,0	1,3990	209,4	1,3994	205,6	1,4079
200,9	1,3958	199,8	1,3993	207,6	1,3999	203.3	1,4083
197,9	1,3965	196,0	1,4002	205,8	1,4003	201,2	1,4087
195,4	1,3973	192,5	1,4011	204,0	1,4006	199,8	1,4090
193,4	1,3976	189,0	1,4016	201,8	1,4011	197,9	1,4095
191,2	1,3982	185,5	1,4024	197,4	1,4020	195,8	1,4099
189,2	1,3985	182,9	1,4031	194,8	1,4026	193,8	1,4105
186,6	1,3992	180,1	1,4036	192,3	1,4031	191,5	1,4108
184,0	1,3997	178,6	1,4041	190,2	1,4035	187,9	1,4118
182,0	1,4001	174,0	1,4044	188,1	1,4040	185,3	1,4122
179,4	1,4007			185,8	1,4045	182,9	1,4126
				183,9	1,4049	181,1	1,4131
				181,3	1,4054	179,5	1,4135
				178,5	1,4060	176,3	1,4142
				176,4	1,4065	173,3	1,4147
				174,5	1,4067		

Aus den Tabellen und besonders aus Tafel III ist deutlich ersichtlich, welch geringen Unterschied der Brechungskoeffizient des ordentlichen und außerordentlichen Strahls der kristallinisch-flüssigen Phase bei derselben Temperatur aufweisen. Er wird um so kleiner für alle Farben, je höher die Temperatur steigt. Näheres hierüber ist in Abschnitt V ausgeführt. Die Kurven für die isotrope Phase verlaufen auch hier linear.

Kristallinisch-flüssige Phase.

Außerordentlicher Strahl

rot		gelb		grün		blau	
°C	n	°C	n	°C	n	°C	n
240,4	1,3879	237,7	1,3905	241,0	1,3919	239,5	1,3993
234,9	1,3891	233,3	1,3916	236,1	1,3932	234,8	1,4006
230,5	1,3898	230,8	1,3925	232,9	1,3939	231,1	1,4016
228,3	1,3904	228,2	1,3932	230,0	1,3945	228,9	1,4022
225,5	1,3910	224,8	1,3940	227,9	1,3952	226,2	1,4029
223,0	1,3915	221,9	1,3947	225,3	1,3958	223,2	1,4036
218,8	1,3925	218,9	1,3955	223,2	1,3963	221,8	1,4040
215,6	1,3935	215,0	1,3965	221,0	1,3969	219,8	1,4045
213,1	1,3940	211,0	1,3974	219,2	1,3976	218,1	1,4051
210,1	1,3946	207,5	1,3985	217,2	1,3979	215,7	1,4057
207,5	1,3952	204,5	1,3995	213,3	1,3988	213,4	1,4063
201,8	1,3965	201,0	1,3998	210,5	1,3995	209,2	1,4073
199,0	1,3972	198,1	1,4006	208,3	1,4000	206,7	1,4078
196,6	1,3975	194,1	1,4013	206,4	1,4005	204,1	1,4083
194,7	1,3981	190,5	1,4022	205,0	1,4009	202,3	1,4087
192,4	1,3987	186,9	1,4031	203,1	1,4013	200,5	1,4091
190,1	1,3992	184,2	1,4036	200,7	1,4017	198,8	1,4095
188,0	1,3998	181,3	1,4041	198,4	1,4023	196,8	1,4100
185,5	1,4003	179,5	1,4047	195,8	1,4028	194,8	1,4106
183,1	1,4008	177,3	1,4053	193,9	1,4034	192,5	1,4111
181,1	1,4013	175,0	1,4055	191,3	1,4039	189,2	1,4119
176,8	1,4021			186,9	1,4049	186,5	1,4125
				184,4	1,4054	184,0	1,4130
				180,4	1,4063	180,1	1,4137
				177,3	1,4070	177,2	1,4145
				175,1	1,4078	173,7	1,4153

2. Ergebnisse mit dem Polarisationsapparat.

n-buttersaures Natrium und isovaleriansaures Natrium wurden noch mit dem Polarisationsapparat untersucht. Die erste Substanz zeigte hierbei ein sehr deutliches Achsen-

kreuz, nicht ganz so klar aber immerhin deutlich war es bei der zweiten Substanz zu erkennen. Bei beiden war das Kreuz blaßgrau in blaßblauem Felde, das bei Drehung des Polarisators in blaßgelb überging. Das Kreuz war in beiden Fällen nicht ganz geschlossen, was sich wohl durch die Spannung der kristallinischen Flüssigkeit in der dünnen Schicht erklären läßt. Beim Übergang in die kristallinisch feste Phase verschwanden die Erscheinungen plötzlich, da dann die Substanz für Licht undurchlässig wurde. Auf Messungen mußte leider verzichtet werden, da, wie schon oben erwähnt, die Substanzen so schnell erkalteten, daß die Erscheinungen nur kurze Zeit sichtbar waren.

V. Dispersion und Doppelbrechung.

Die Dispersion Δn ist für alle drei Substanzen sehr gering. Die nachstehende Tabelle gibt die Mittelwerte an:

Substanz		rot → gelb Δn	gelb → grün Δn	grün → blau Δn
Prismenglas . .		0,0091	0,0068	0,0303
n-buttersaures Natrium	isotrop	0,0023	0,0020	0,0071
	kr.-fl. o. Str.	0,0033	0,0020	0,0078
	kr.-fl. ao. Str.	0,0025	0,0018	0,0076
n-valerian-saures Natrium	kr.-fl. o. Str.	0,0052 (36 [1])	0,0024	0,0077
	kr.-fl. ao. Str.	0,0044	0,0020	0,0075
isovalerian-saures-Natrium	isotrop	0,0025	0,0024	0,0070
	kr.-fl. o. Str.	0,0032	0,0021	0,0075
	kr.-fl. ao. Str.	0,0030	0,0019	0,0074

Die Doppelbrechung der drei Substanzen ist kleiner als bei allen früher untersuchten; sie wird aus folgenden Tabellen ersichtlich:

1) Der Wert ist mit Hilfe der eingeklammerten Kurve (Tafel II) ermittelt.

n-buttersaures Natrium.

Farbe	°C	n_o	n_e	$n_e - n_o$	Farbe	°C	n_o	n_e	$n_e - n_o$
Li-rot	250	1,3876	1,3972	0,0096	Na-gelb	250	1,3908	1,3996	0,0088
	260	1,3855	1,3946	0,0091		260	1,3887	1,3970	0,0083
	270	1,3834	1,3920	0,0086		270	1,3866	1,3946	0,0080
	280	1,3813	1,3894	0,0081		280	1,3846	1,3920	0,0074
	290	1,3792	1,3868	0,0076		290	1,3825	1,3893	0,0068
	300	1,3771	1,3842	0,0071		300	1,3804	1,3868	0,0064
Hg-grün	250	1,3928	1,4014	0,0086	Hg-blau	250	1,4008	1,4090	0,0082
	260	1,3907	1,3988	0,0081		260	1,3987	1,4064	0,0077
	270	1,3887	1,3963	0,0076		270	1,3966	1,4040	0,0074
	280	1,3866	1,3938	0,0072		280	1,3944	1,4014	0,0070
	290	1,3845	1,3912	0,0067		290	1,3922	1,3987	0,0065
	300	1,3825	1,3888	0,0063		300	1,3901	1,3962	0,0061

n-valeriansaures Natrium.

Farbe	°C	n_o	n_e	$n_e - n_o$	Farbe	°C	n_o	n_e	$n_e - n_o$
Li-rot	235	1,3914 (30)	1,4041	0,0127 (11)	Na-gelb	230	1,3978	1,4101	0,0123
						235	1,3965	1,4082	0,0117
	240	1,3900 (16)	1,4024	0,0124 (08)		240	1,3952	1,4065	0,0113
						245	1,3939	1,4051	0,0112
	245	1,3886 (903)	1,4007	0,0121 (04)		250	1,3926	1,4037	0,0111
	250	1,3873 (89)	1,3991	0,0118 (02)					
Hg-grün	230	1,4002	1,4120	0,0118	Hg-blau	230	1,4080	1,4196	0,0116
	235	1,3990	1,4105	0,0115		235	1,4067	1,4177	0,0110
	240	1,3977	1,4085	0,0108		240	1,4053	1,4160	0,0107
	245	1,3963	1,4070	0,0107		245	1,4040	1,4144	0,0104
	250	1,3950	1,4055	0,0105		250	1,4026	1,4129	0,0103

Isovaleriansaures Natrium.

Farbe	°C	n_o	n_e	$n_e - n_o$	Farbe	°C	n_o	n_e	$n_e - n_o$
Li-rot	180	1,4006	1,4015	0,0009	Na-gelb	180	1,4037	1,4045	0,0008
	190	1,3984	1,3992	0,0008		190	1,4016	1,4024	0,0008
	200	1,3961	1,3969	0,0008		200	1,3994	1,4000	0,0006
	210	1,3939	1,3946	0,0007		210	1,3972	1,3976	0,0004
	220	1,3917	1,3922	0,0005		220	1,3950	1,3952	0,0002
	230	1,3896	1,3898	0,0002		227	1,3939	1,3939	0.0000
	237	1,3884	1,3884	0,0000		230	1,3926	1,3926	0,0000
	240	1,3879	1,3879	0,0000		240	1,3899	1,3899	0,0000
Hg-grün	180	1,4057	1,4064	0,0007	Hg-blau	180	1,4133	1,4139	0,0006
	190	1,4036	1,4042	0,0006		190	1,4112	1,4117	0,0005
	200	1,4015	1,4019	0,0004		200	1,4089	1,4093	0,0004
	210	1,3993	1,3996	0,0003		210	1,4068	1,4070	0,0002
	219	1,3976	1,3976	0,0000		215	1,4058	1,4058	0,0000
	220	1,3971	1,3971	0,0000		220	1,4046	1,4046	0,0000
	230	1,3945	1,3945	0,0000		230	1,4020	1,4020	0,0000
	240	1,3921	1,3921	0,0000		240	1,3993	1,3993	0,0000

Aus vorstehenden Tabellen ist folgendes leicht abzulesen: Bei allen drei Substanzen nimmt die Doppelbrechung mit steigender Temperatur ab. Diese Eigenschaft trat bei allen bis jetzt untersuchten flüssigen Kristallen auf. Sie rührt nach Prof. Dr. E. Dorn[1]) davon her, daß bei steigender Temperatur eine größere Wärmebewegung stattfindet, wodurch eine starke Schwankung der Längsachse der Moleküle bedingt wird.

Bei allen drei Substanzen nimmt ferner die Doppelbrechung für gleiche Temperatur von rot über gelb und grün zu blau ab. (Dies wäre bei n-valeriansaurem Natrium nicht der Fall, wenn man die eingeklammerten Werte für rot als die richtigen annehmen würde, doch dann würde die Doppelbrechung von rot nach gelb zunehmen und von

1) E. Dorn und W. Lohmann, Ann. d. Phys. 29, p. 533.

gelb über grün nach blau abnehmen, was nicht wahrscheinlich ist.) – Bei allen bisherigen Untersuchungen über flüssige Kristalle nahm dagegen die Doppelbrechung in umgekehrter Reihenfolge der Farben ab. Dasselbe ist bei Kalkspat der Fall.

Noch auf eine dritte Erscheinung sei hingewiesen, die bei n-buttersaurem Natrium und bei isovaleriansaurem Natrium auftritt, abweichend von früher untersuchten Substanzen. Es ist dies eine Beziehung, die zwischen dem Brechungsexponenten der isotropen Phase und dem des ordentlichen und außerordentlichen Strahls in der kristallinisch-flüssigen Phase auftritt. Bei allen bisher untersuchten kristallinisch-flüssigen Substanzen lag der Wert des Brechungskoeffizienten n'_i der isotropen Phase kurz vor dem Übergang isotrop-fl. → krist.-fl. zwischen dem Brechungskoeffizienten n'_o des ordentlichen und dem n'_e des außerordentlichen Strahls der kristallinisch-flüssigen Phase kurz nach diesem Übergang. Und zwar war bei kristallinischen Flüssigkeiten, bei denen die Doppelbrechung positiv war, $n'_e > n'_i > n'_o$; war die Doppelbrechung negativ, so war $n'_e < n'_i < n'_o$. Bei allen drei von mir untersuchten Substanzen ist der Brechungskoeffizient des außerordentlichen Strahls größer als der des ordentlichen, die Doppelbrechung ist also positiv. Bei n-buttersaurem Natrium und bei isovaleriansaurem Natrium ist jedoch $n'_e > n'_o > n'_i$. Dies könnte mit der geringen Doppelbrechung bei diesen Substanzen zusammenhängen. Auch lag die Vermutung nahe, daß vielleicht Dichteänderungen diese Erscheinung erklären könnten. Diese Frage ist in Abschnitt VI erörtert.

Besonders merkwürdig gestalten sich alle diese Beziehungen bei isovaleriansaurem Natrium. Wie aus den Tabellen ersichtlich, ist die Doppelbrechung bei dieser Substanz äußerst gering, ja bei höheren Temperaturen scheint sie völlig zu verschwinden, was auch aus Tafel III deutlich zu ersehen ist. Die Kurven laufen bei wachsender Temperatur immer mehr zusammen und zwar in blau schon

bei 215°, in grün bei 219°, in gelb bei 227° und in rot bei 237°. Dies ließ sich auch bei den Beobachtungen wahrnehmen; denn oberhalb der genannten Temperatur konnte bei den verschiedenen Farben keine Änderung der Grenze beim Drehen des Nikols festgestellt werden.

Daß alle drei Substanzen positiven Charakter zeigen, stimmt mit dem überein, was D. Vorländer und M. E. Huth[1]) in einer Abhandlung in der „Zeitschrift für physikalische Chemie" angeben. Es sind dort folgende Sätze aufgestellt.

„I. Alle bisher untersuchten kristallinisch-flüssigen Phasen, die weder Pleochroismus, noch Oberflächenfarben und Schillerfarben zeigen, haben nach Aufrichtung positiven Charakter.

II. Alle bisher untersuchten kristallinisch-flüssigen Phasen, welche pleochroitisch, oberflächenfarbig und zirkularpolarisierend sind, zeigen nach Aufrichtung negativen Charakter."

Der Fall I trifft bei allen drei Substanzen zu. n-buttersaures Natrium ist in dieser Abhandlung auch unter den Substanzen, die positiven Charakter zeigen, mit aufgeführt.

VI. Dichte und ihre Beziehung zum Brechungsexponenten.

Um zu sehen, ob vielleicht Dichteänderungen der Grund für das abweichende Verhalten der Brechungsexponenten bei n-buttersaurem Natrium gegenüber den früher untersuchten wäre, habe ich noch für diese Substanz die Dichte bestimmt.

---

1) D. Vorländer und M. E. Huth, Zeitschr. für Phys. Chemie 75, d. 641 ff., 1911.

1. Methode.

Es würde zu weit führen, die Methode der Dichtebestimmung hier genauer zu beschreiben. Ich benutzte im wesentlichen das von Dickenschied[1]) und Schäfer[2]) angewandte Verfahren. Zur Heizung diente ein elektrischer Ofen, der in ein Weinhold'sches Gefäß eingeschlossen war. Da ich bis zu Temperaturen von 320° gehen mußte und für solche Öl undurchsichtig wurde, benutzte ich ein Luftbad mit folgender Anordnung:

Das Weinhold'sche Gefäß wurde nach Einführung des Heizofens möglichst gut mit Asbest verstopft. In den Ofen wurde das Dilatometer, das Thermometerform hatte und mit Hg ausgewogen war, mit einem in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt berichtigten Thermometer eingeführt und dann die Öffnung des Ofens sorgfältig verschlossen. Um Dilatometer und Thermometer war in ihrem unteren Teil zur Temperaturausgleichung eine Kupferhülse gelegt; um beide lief außerdem ein Rührer aus Kupfer. Da mir nur eine sehr geringe Menge der Substanz zur Verfügung stand, mußte ich das Volumen D_0 bis zur Nullmarke des Dilatometers sehr klein wählen. Das Gewicht der Substanz wurde durch Wägen des gefüllten und des leeren Dilatometers bestimmt und zwar wurde stets nach Beendigung des Versuchs gewogen. Gereinigt wurde das Dilatometer mit Chloroform. Die Ablesungen machte ich an der Meniskuskuppe.

Mit Berücksichtigung der Korrektionen ist die Dichte:

$$d = \frac{G}{(D_0 + n \cdot v_0 + m)(1 + 3\beta t)}, \text{ wo}$$

1) Dickenschied, Dissertation, Halle 1908.
2) Schäfer, Dissertation, Halle 1911.

G = Gewicht der Substanz,

D_0 = 0,11855 cm^3 = Volumen des Dilatometers bis zur Nullmarke,

n = Einstellung der Flüssigkeit bei t^0,

v_0 = 0,001144 cm^3 = Volumen eines Skalenteils in dem benutzten Intervall,

$m = \frac{1}{3} r^3 \pi = 0{,}00023\ cm^3$;

$3\beta = 0{,}00002683_5$ = kubischer Ausdehnungskoeffizient des Glases.

Obwohl ich das Luftbad gut rührte, sind in einem solchen doch Temperaturschwankungen nicht zu vermeiden. Aus diesem Grund und auch wegen des geringen Volumens von D_0 können die Messungen nur relative Werte geben, zumal da die geringe Menge der Substanz verbraucht und ein Nachprüfen unmöglich war.

2. Ergebnisse.

Die Tabelle (s. folg. Seite) gibt die Werte von zwei Versuchsreihen an, die mit zwei verschiedenen Füllungen erzielt wurden.

Da es nur auf die Prüfung der Lorenz-Lorentz'schen Formel: $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = P = \text{const.}$ ankam, benutzte ich zur Berechnung die Mittel aus den Temperaturen, die zu gleicher Dichte in der betreffenden Phase gehörten.

Merkwürdig ist der Verlauf der Dichtekurve. (Vergl. Tafel IV.) Bei fallender Temperatur nimmt zuerst die Dichte zu bis zu der Temperatur, bei der die Substanz von dem isotrop-flüssigen in den kristallinisch-flüssigen Zustand übergeht. Von da an nimmt sie plötzlich rasch ab bis etwa 280^0 und zeigt dann wieder ein Anwachsen bis zum Übergang krist.-fl. → krist.-fest. Der Verlauf der Dichte ist also bei n-buttersaurem Natrium vollständig abweichend

I		II	
Temperatur t	Dichte d	Temperatur t	Dichte d
321,5	1,0638	315,0	1,0929
314,0	1,0718	312,5	1,0981
310,0	1,0805	310,0	1,1025
307,0	1,0871	308,0	1,0982
304,0	1,0932	307,0	1,0940
300,0	1,0988	306,0	1,0897
298,0	1,1033	305,0	1,0856
295,0	1,0916	303,0	1,0789
292,5	1,0828	302,0	1,0772
289,8	1,0767	300,0	1,0732
287,5	1,0725	298,0	1,0692
286,0	1,0699	296,0	1,0651
284,0	1,0673	295,0	1,0610
282,5	1,0640	292,0	1,0572
281,5	1,0623	290,0	1,0572
279,8	1,0607	287,0	1,0573
277,5	1,0574	283,0	1,0614
274,8	1,0566	280,5	1,0656
268,0	1,0593	277,0	1,0698
260,0	1,0646	272,2	1,0723
258,0	1,0656	267,0	1,0741
255,0	1,0700	262,0	1,0760
253,0	1,0726		
250,0	1,0761		
248,0	1,0780		
246,0	1,0798		
244,0	1,0807		

von dem der bisher untersuchten kristallinischen Flüssigkeiten und zeigt ein ähnliches Verhalten wie bei Wasser nur mit dem Unterschied, daß bei diesem die Dichte bei fallender Temperatur erst bis 4° zu- und dann abnimmt, während sie bei n-buttersaurem Natrium in der kristallinisch-flüssigen Phase erst ab- und dann zunimmt.

Die folgende Tabelle gibt die Dichte und die Refraktionskonstante P für die verschiedenen Farben an.

°C	d	Li-rot P_o	Na-gelb P_o	Hg-grün P_o	Hg-blau P_o
250	1,0805	0,21818	0,21978	0,22078	0,22476
255	1,0775	0,21825	0,21988	0,22090	0,22484
260	1,0740	0,21845	0.22002	0,22108	0,22508
265	1,0700	0,21872	0,22038	0,22140	0,22537
270	1,0650	0,21923	0,22086	0,22192	0,22591
275	1,0603	0.21963	0,22133	0,22240	0,22636
280	1,0572	0,21978	0,22147	0,22250	0,22646
285	1,0580	0,21905	0,22074	0,22181	0,22577
290	1,0664	0,21681	0,21849	0,21952	0,22340
295	1,0745	0,21463	0,21630	0,21735	0,22122
300	1,0888	0,21130	0,21294	0,21399	0,21777
305	1,1009	P_i	P_i	P_i	P_i
310	1,0913	0,20548	0,20666	0,20767	0,21116
315	1,0822	0,20667	0,20784	0,20886	0,21243
°C	d	P_e	P_e	P_e	P_e
250	1,0805	0,22298	0,22416	0,22505	0,22881
255	1,0775	0,22294	0,22413	0,22504	0,22885
260	1,0740	0,22303	0,22422	0,22509	0,22889
265	1,0700	0,22319	0,22445	0,22538	0,22917
270	1,0650	0,22359	0,22491	0,22575	0,22964
275	1,0603	0,22394	0,22519	0,22616	0,22995
280	1,0572	0,22392	0,22525	0,22615	0,23002
285	1,0580	0,22308	0,22436	0,22538	0,22913
290	1,0664	0,22067	0,22193	0,22291	0,22668
295	1,0745	0,21835	0,21960	0,22061	0,22436
300	1,0888	0,21484	0,21613	0,21711	0,22079

(siehe auch Tafel V)

Es zeigt sich, daß P für alle vier Farben bei steigender Temperatur bis etwa 180°, also bis zum Minimum der Dichtekurve um sehr geringe Beträge wächst, dann aber rasch abnimmt und im Temperaturintervall der isotropen Phase wieder ansteigt. Der Verlauf der Refraktionskonstanten in der kristallinisch-flüssigen Phase erklärt sich daraus, daß bei fallender Temperatur der Brechungsexponent zwar regelmäßig zunimmt, die Dichte aber ein irreguläres

Verhalten zeigt. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Moleküle der Substanz eine Änderung erfahren.

Beim Übergang isotrop-flüssig → krist.-flüssig zeigt die Dichte wie aus der Kurve ersichtlich ein scharfes Maximum, während bei den früher untersuchten Substanzen an dieser Stelle eine sprunghafte Änderung eintrat und zwar so, daß die Dichte im isotrop-flüssigen Zustand kleiner war als im kristallinisch-flüssigen; bei n-buttersaurem Natrium dagegen nimmt die Dichte in der kristallinisch-flüssigen Phase ab. Dies steht vielleicht in Zusammenhang mit der Beziehung $n'_e > n'_o > n'_i$ (s. S. 30). Doch läßt sich hierüber noch nichts Bestimmtes aussagen, da genauere Messungen von n_o und n_e zusammen mit der Dichte einer kristallinisch-flüssigen Substanz noch nicht vorliegen.

Übrigens ist auch bei Quarz $n_e > n_o > n_i$, wobei hier n_i der Brechungskoeffizient von amorphem Quarzglas ist.

Es ist nämlich:

$$\left.\begin{aligned} n_e &= 1{,}5533 \\ n_o &= 1{,}5442 \\ n_i &= 1{,}4584\,^{1}) \end{aligned}\right\} \text{ für } N_a\text{-Licht.}$$

Die Dichte ist für

Quarz kristallinisch: $d_k = 2{,}653\,^{1})$
Quarz amorph: $d_a = 2{,}206\,^{1})$.

Für N_a-Licht sind also die Refraktionskonstanten:

$$P_e = 0{,}12067$$
$$P_o = 0{,}11821$$
$$P_i = 0{,}12379$$

Es ist also $P_i > P_e > P_o$, während bei n-buttersaurem Natrium stets $P_e > P_o > P_i$ ist.

---

1) Die Werte sind entnommen aus den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein.

VII. Schluß.

Es wurde der Brechungskoeffizient für folgende Substanzen bestimmt:

1. n-buttersaures Natrium,
2. n-valeriansaures Natrium,
3. isovaleriansaures Natrium.

Ich konnte für alle drei Substanzen den Brechungskoeffizienten des ordentlichen und außerordentlichen Strahls in der kristallinisch-flüssigen Phase und für die Substanzen 1 und 3 auch in der isotropen Phase bestimmen. Allen drei Substanzen gemeinsam ist ein Abnehmen des Brechungskoeffizienten mit steigender Temperatur. Der Brechungskoeffizient der isotropen Phase zeigt bei allen bisher untersuchten kristallinisch-flüssigen Substanzen immer eine lineare Zunahme mit fallender Temperatur. Ferner nimmt bei allen Substanzen die Doppelbrechung der kristallinisch-flüssigen Phase mit fallender Temperatur zu. Ob die Beziehungen $n'_e > n'_o > n'_i$ nur oder vielleicht immer bei kristallinisch-flüssigen Substanzen von höherer Temperatur auftreten und in welchem Zusammenhang sie mit der Dichte stehen, müssen erst noch weitere Untersuchungen zeigen.

Zum Schluß sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn auch an dieser Stelle ergebensten Dank auszusprechen für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde gütige Unterstützung bei ihrer Ausführung.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Ludwig Emil Georg Oberländer am 15. Juni 1889 in Bedheim, Sachsen-Meiningen als Sohn des Pfarrers Theodor Oberländer und seiner Ehefrau Lina, geb. Witter. Ich bin evangelischer Konfession und meiningischer Staatsangehörigkeit. Zuerst besuchte ich die Volksschule meines Heimatortes und von Ostern 1902 ab das Gymnasium zu Hildburghausen, das ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte dann bis Ostern 1911 in Göttingen und seitdem in Halle Mathematik und Physik.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

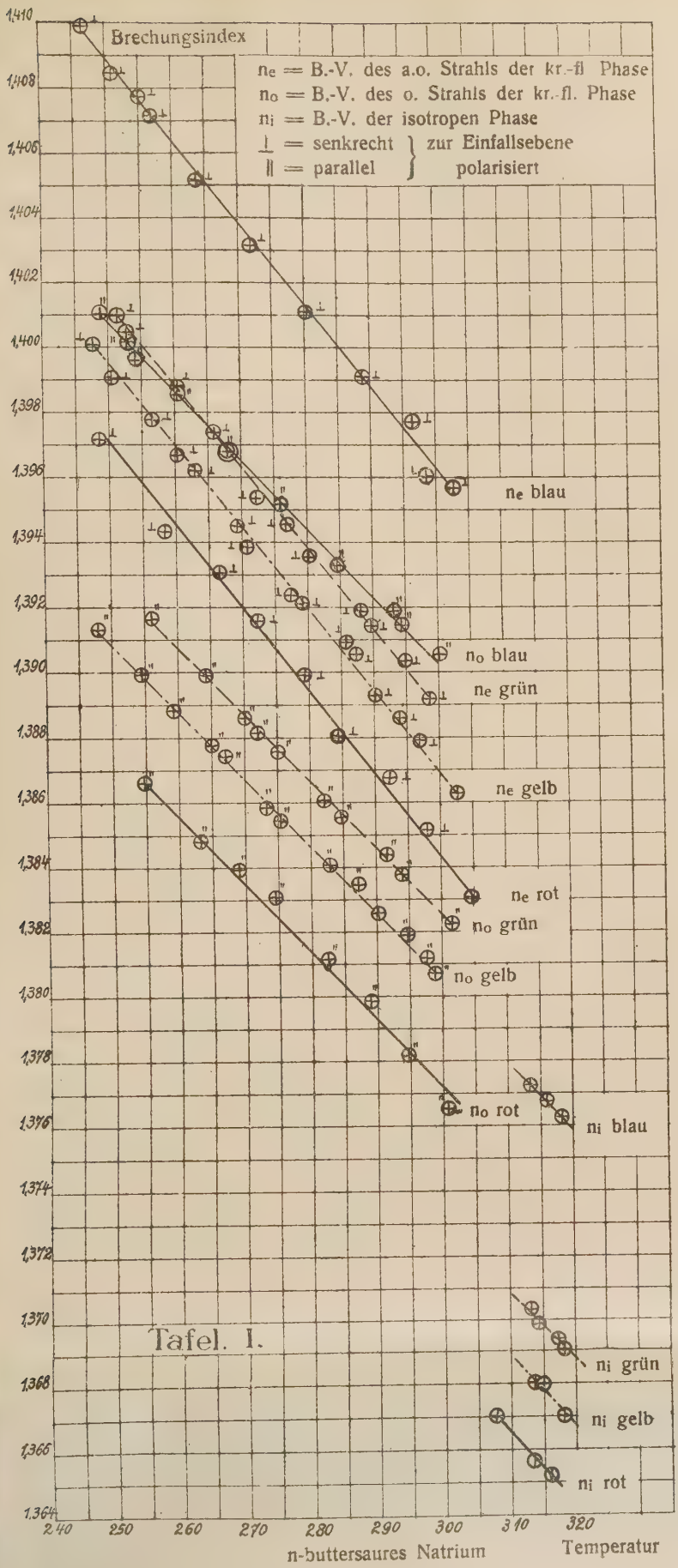
in Göttingen:

Ambronn, Bousset, Landau, Riecke, Runge, Toeplitz;

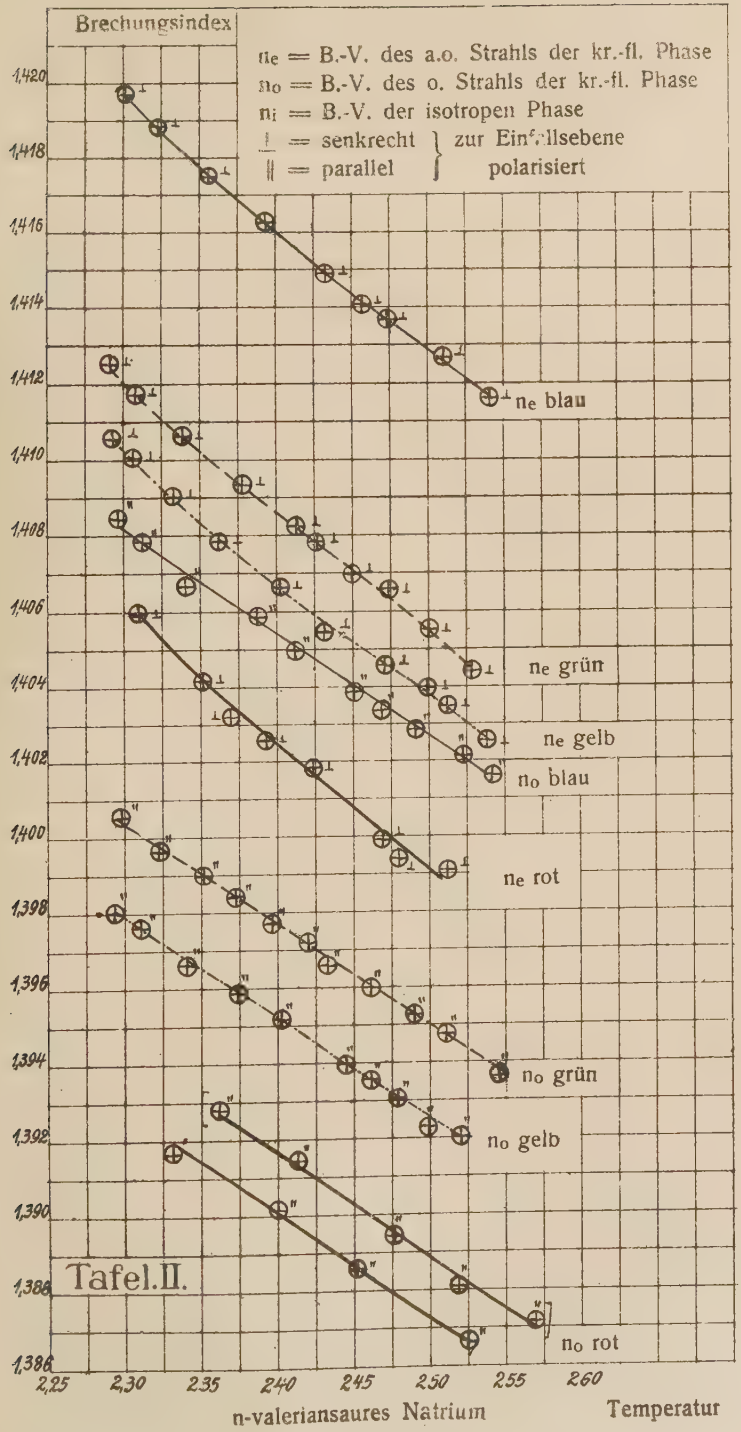
in Halle:

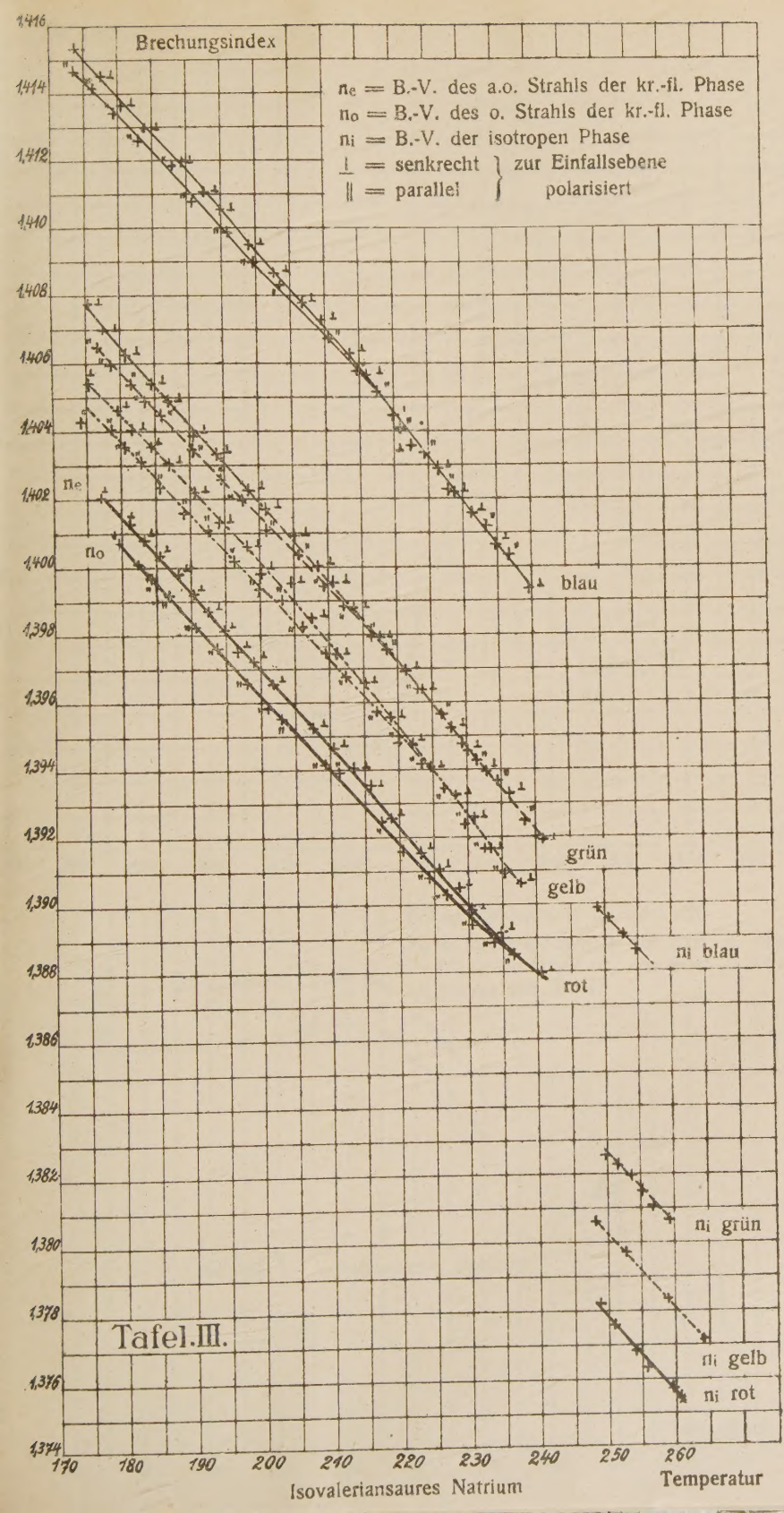
Buchholz, Dorn, Fries, Gutzmer, Jaensch, Krueger, Martiny, Menzer, Pfeiffer, Stammler, Uphues, Vorländer, Wangerin, Wigand.

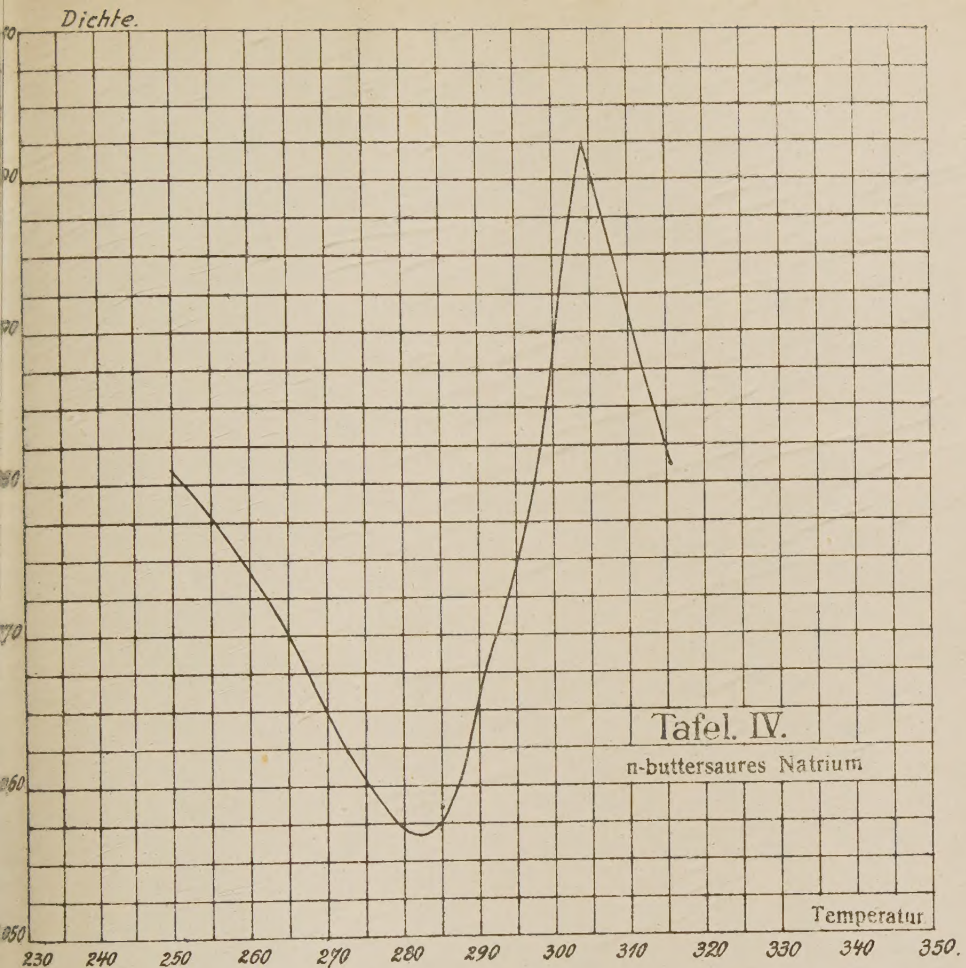
Alle meine hochverehrten Lehrer mögen meines steten Dankes versichert sein.

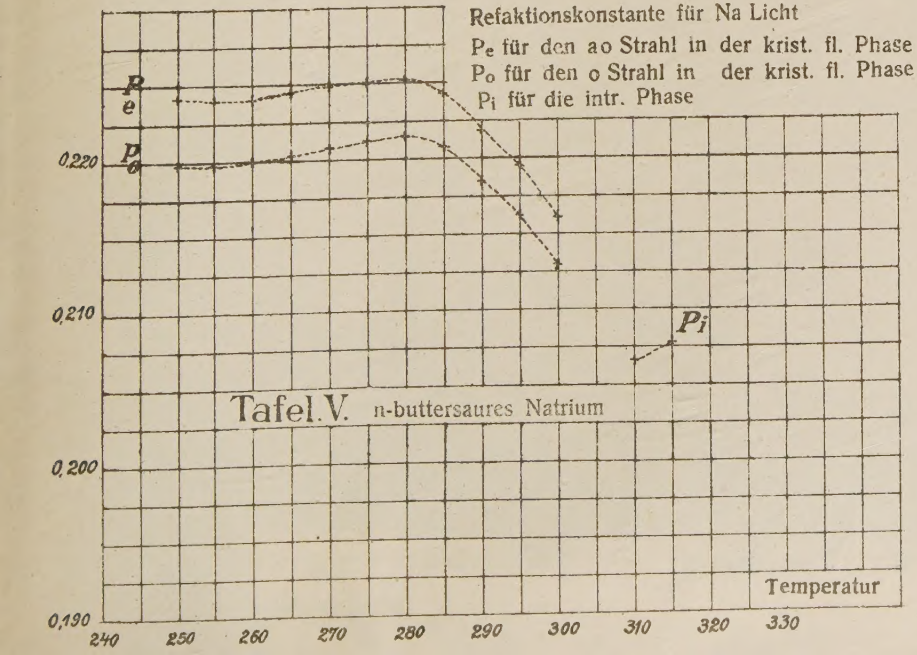

Brechungsindex
ne = B.-V. des a.o. Strahls der kr.-fl Phase
no = B.-V. des o. Strahls der kr.-fl. Phase
ni = B.-V. der isotropen Phase
⊥ = senkrecht } zur Einfallsebene
∥ = parallel } polarisiert
ne blau
no blau
ne grün
ne gelb
ne rot
no grün
no gelb
no rot
ni blau
ni grün
ni gelb
ni rot
1,410
1,408
1,406
1,404
1,402
1,400
1,398
1,396
1,394
1,392
1,390
1,388
1,386
1,384
1,382
1,380
1,378
1,376
1,374
1,372
1,370
1,368
1,366
1,364
240
250
260
270
280
290
300
310
320
n-buttersaures Natrium
Temperatur

Tafel. I.


Brechungsindex
ne = B.-V. des a.o. Strahls der kr.-fl. Phase
no = B.-V. des o. Strahls der kr.-fl. Phase
ni = B.-V. der isotropen Phase
⊥ = senkrecht } zur Einfallsebene
∥ = parallel } polarisiert
1,420
1,418
1,416
1,414
1,412
1,410
1,408
1,406
1,404
1,402
1,400
1,398
1,396
1,394
1,392
1,390
1,388
1,386
ne blau
ne grün
ne gelb
no blau
ne rot
no grün
no gelb
no rot
Tafel.II.
2,25
2,30
2,35
2,40
2,45
2,50
2,55
2,60
n-valeriansaures Natrium
Temperatur


Brechungsindex
n_e = B.-V. des a.o. Strahls der kr.-fl. Phase
n_o = B.-V. des o. Strahls der kr.-fl. Phase
n_i = B.-V. der isotropen Phase
⊥ = senkrecht) zur Einfallsebene
∥ = parallel (polarisiert
1,416
1,414
1,412
1,410
1,408
1,406
1,404
1,402
1,400
1,398
1,396
1,394
1,392
1,390
1,388
1,386
1,384
1,382
1,380
1,378
1,376
1,374
ne
no
blau
grün
gelb
rot
ni blau
ni grün
ni gelb
ni rot
Tafel.III.
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
Isovaleriansaures Natrium
Temperatur


Dichte.
Tafel. IV.
n-buttersaures Natrium
Temperatur
230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350.


Refaktionskonstante für Na Licht
Pe für den ao Strahl in der krist. fl. Phase
Po für den o Strahl in der krist. fl. Phase
Pi für die intr. Phase
Pe
Po
Pi
0,220
0,210
0,200
0,190
Tafel. V. n-buttersaures Natrium
Temperatur
240 250 260 270 280 290 300 310 320 330